تقييم فعالية المواد التقليدية والمتراكبات النانوية في تقوية الأحجار الرخامية الأثرية في البيئات المفتوحة

محمود عبد الحافظ محمد آدم[1]، باسل أحمد الصباغ[2] ، نوران عاطف أحمد عبد الغني * [1]

قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة[1]

أستاذ الكيمياء وتكنولوجيا صناعة مواد البناء المركز القومي لبحوث الإسكان والبناء[2]

nooor13698@yahoo.com

الملخص:

يعد الرخام من أهم أنواع الأحجار التي شاع استخدامها في مجالات العمارة والفنون؛ حيث استخدمت هذه النوعية من الأحجار مع مواد البناء الأخرى في تشييد المباني التراثية. تعاني الآثار الحجرية الرخامية في البيئات المفتوحة من العديد من عوامل ومظاهر التلف المختلفة التي تؤثر على خصائصها الفيزيوكيميائية والميكانيكية، ومن الأمثلة الواضحة على ذلك؛ النافورة الرخامية المعروضة بحديقة متحف الفن الإسلامي بالقاهرة – دراسة الحالة لهذا البحث – لذا يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية تقوية وتحسين خصائص الأحجار الرخامية الأثرية التي تعرضت للتلف بهذه النافورة، وركزت هذه الدراسة على تقييم فعالية متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل في تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعينات الرخامية، ومقارنة النتائج مع البارالويد بـ 72 التقليدي ومادة النانو إستيل بشكل منفرد. كما تم إجراء تقادم اصطناعي تضمن التقادم بالحرارة والأملاح لعدة دورات متتالية. وقد تم تقييم نتائج الدراسة على العينات المقواه والمتقادمة بواسطة مجموعة من الفحوص والاختبارات؛ من أهمها: الدراسة بالميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM)، والفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)، وقياس زاوية اتصال الماء، ودراسة التغير اللوني، بالإضافة لدراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية للأحجار المعالجة. وقد تبين من خلال الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) قدرة متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل علي تغطية السطح الخارجي والتغلغل للب الداخلي. أما بالنسبة لزاوية اتصال الماء فكانت قيمتها (112°) بما يشير إلى قدرة هذا المتراكب على جعل الأحجار المعالجة طاردة للماء، وفيما يتعلق بالتغير اللوني؛ فقد سجل هذا المتراكب أقل قيمة للتغير اللوني ($\Delta E = 0.47$) كما بلغت مقاومة الضغط للعينات المعالجة (490.54 كجم/سم^2) وقد أكدت نتائج الدراسة مجتمعة أن متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل يعد متراكبا مناسبا لتقوية وتحسين خصائص الأحجار الرخامية موضوع الدراسة.

الكلمات الدالة: الرخام، البارالويد بـ 72، النانواستيل، التقوية، المتراكبات النانوية، الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح.

Abstract:

Marble is considered among the most important types of stones whose use was very popular in the fields of architecture and arts, where this type of stones were used alongside some other construction materials in the building of the heritage buildings. The archaeological marble stones

in the open environments suffer from various damage factors, which affect their physiochemical and mechanical properties. One of the clearest examples of that; the marble fountain presented in the Islamic Art Museum garden in Cairo - the case study in this research. Hence, this paper aims to studying the possibility of consolidation and improving the properties of the archeological marble stones that have been damaged. This study concentrated on the evaluation of the compound Paraloid B72/ Nano Estel in improving the physical and mechanical properties of the marble samples. Additionally, the results of nanocomposites on the marble stones were compared with the results of Paraloid B72 alone as well as the results of applying Nano Estel alone. The artificial aging were performed for these consolidation samples, included thermal and salt aging for several consecutive cycles. The study results were evaluated on the consolidation samples using a group of investigations and tests such as the study using Transmission Electron Microscope (TEM), Scanning Electron Microscope (SEM), measuring water connection angle, studying the color change for the treated samples and studying the physical and mechanical properties for the treated stones. SEM showed the ability of Paraloid B72/ Nano Estel compound managed to cover the external surface and to penetrate through to the internal core for the stone. As for the contact water angle, its value was 116º, which shows the ability of this compound in making the treated stones water repellent. Where the results of color change showed this compound gave the least value for the color change for the treated stones ($\Delta E = 0.47$). Also, the compressive strength for the treated samples (490.54) gm/cm2). The study results confirmed that the Paraloid B72/ Nano Estel compound is considered suitable for consolidation and improving the marble stones properties of this study.

Keywords: Marble, Paraloid B72, Nano Estel, consolidation, Nanocomposites, SEM.

1- المقدمة:

يعد الرخام Marble من الصخور الكلسية المتحولة Metamorphic rocks، فهو متحول عن الحجر الجيري تحولا تماسيا (تحول بالحرارة) والرخام النقي من الأحجار الشفافة التي تسمح للضوء بالدخول وينتج "توهجا" ناعما. كما أن لديه القدرة على إعطاء أسطح عالية الصقل. وهذه الخصائص تجعله حجرا جميلا لإنتاج المنحوتات. كما أنه حجر يتميز بالنعومة والمرونة؛ مما يجعله سهل النحت (Bradely, 2002) ونظرا لما تميز به الرخام من القابلية العالية للصقل والتلميع، إلى جانب تميزه بالنسيج المتورق؛ فقد كان من الأحجار الأثرية ذات الاستخدامات العديدة والمتنوعة على مر العصور التاريخية المختلفة (Shaltami et al, 2020) فقد استخدم الرخام كشواهد للقبور؛ حيث إنه من الأحجار ذات الجاذبية العالية، كما أنه من الأحجار الأثرية ذات القيمة الاقتصادية، لأنه سهل نسبيا في القطع والنقش؛ حيث إن الرخام أقل في الصلابة والمتانة من الجرانيت والأحجار الأخرى الأكثر قوة

وصلابة (Simmons, 1981) كما استخدم الرخام فى الحضارة الإسلامية فى عمل العقود المعشقة بمداخل المساجد الأثرية التى توجد فى القاهرة التاريخية. ويعد الرخام الأثري من أكثر الأحجار الأثرية شائعة الاستخدام فى الحضارة الإسلامية في عمل الأسبلة والنافورات والأرضيات الرخامية، إلى جانب الأعمال الإنشائية كأعمدة المساجد بالقاهرة وغيرها، ومما عزز استخدامه أيضا متانته ومقاومته العالية، وألوانه المتعددة (إبراهيم وجدى، 2007)

وتعد فكرة النافورة Fountain والسبيل Sabil الرخامي - تحديدا - من العناصر المعمارية التي شاعت وازدهرت فى العصور الإسلامية، خاصة العصر العثماني وعصر أسرة محمد علي؛ فقد كان من الضروري تخزين كمية كافية من المياه النظيفة داخل هذه الأسبلة، وبالتالي فإن الأسبلة الرخامية كانت مصادر لتوفير المياه الصالحة للشرب ولقد تأثرت الأسبلة الرخامية فى العهد العثماني بالطرز الأوروبية، خاصة طراز الباروك والروكوكو (سعاد ماهر، 1984) وإن كانت فكرة تمرير المياه عبر لوح التسبيل الرخامي الذي يصب فى نهاية المجرى المائي عرفت منذ العصرين اليوناني والروماني؛ إلا أن المهندس المعماري المسلم استخدم المواسير الموجودة فى الأرض من أجل إمداد اللوح الرخامي المثبت بالمياه، ثم تنقى الشوائب الموجودة بالمياه من خلال الزخارف النباتية الموجودة بالنافورة الرخامية (Frecerro, 2015) وقد لعبت النوافير الملحقة بالقصور والحدائق دورا مهما فى العمارة الإسلامية، ولعل أبلغ دليل على ذلك إشراف السلاطين والحكام أنفسهم على تصميم الحدائق وما بها من نوافير (جمال عبد العاطى، 1992).

وركز هذا البحث في دراسته التجريبية على النافورة الرخامية التي تزين حديقة متحف الفن الإسلامي بالقاهرة (أثر رقم 27894) والتي ترجع إلى عصر أسرة محمد على (القرن 13هـ/19م) والجدير بالذكر أن هذه التحفة المعمارية الفريدة نقلت من قصر المانسترلى بجزيرة الروضة إلى متحف الفن الإسلامي بمدينة القاهرة سنة 1963م، وهى الآن تزين حديقة المتحف على غرار وضعها بالقصور قديما، إذ أنه لا يمكن عرض مثل هذه الآثار إلا فى أماكن مكشوفة تتناسب مع وظيفتها المخصصة لها. وهذه النافورة من الطراز الإسلامبولى، وهوطراز فنى انتشر بكثرة فى العصر العثماني وعصر أسرة محمد على؛ حيث جمعت النافورة بين الطابع الفني الإسلامي والطابع الفنى الغربى فى وقت واحد مما زاد من ثرائها الزخرفى.

وتتكون النافورة من جزيئين: الأول؛ قائم من لوح رخامى يسمى سلسبيل وهو مستطيل الشكل على جانبيه عمودان بتيجان ذات طراز رومانى قديم، يعلو هذا اللوح شرفة مثلثة الشكل قوام زخرفتها رسوم نباتات وأزهار من الطراز الرومانى (زخرفة الأرابيسك الإسلامية الممزوجة بعناصر زخرفية أوروبية) بالإضافة إلى اثني عشر طبقا من الرخام مختلفة الأحجام، ويعلو كل طبق بروز بداخله وريدة خماسية الفصوص. أما الجزء الثانى من النافورة؛ فهو عبارة عن حوض مستطيل يتقدمه مجرى مائى مزين بأشكال أسماك بارزة (أرشيف متحف الفن الإسلامى بالقاهرة، 1996) .

وقد لعبت التجوية المناخية Climatic weathering دورا كبيرا فى تلف هذه النافورة الرخامية؛ حيث تعد الرطوبة والرياح والحرارة والأملاح من أكثر عوامل التلف خطورة على الرخام الأثرى. ولا تعمل هذه العوامل بشكل منفرد ولكنها مجموعة من العوامل تعمل كمنظومة متكاملة كل منهما يؤثر فى الآخر (Graue et al, 2013) ومن الجدير بالذكر أن الغلاف الجوي للأرض – في الوقت الحالي – يحدث له تغيير بمعدل لم يسبق له مثيل بسبب الملوثات الناجمة عن الأنشطة البشرية التي يقوم بها عدد كبير من البشر في العديد من المناطق الأثرية (Köhler, 1991) وتؤثر عملية التجوية بشدة على المنحوتات الحجرية بشكل عام، والرخامية بشكل خاص، مما يؤثر على متانة الرخام الأثري وتلفه بمرور الوقت (Laui ,1996). كما تتفاعل مياه الأمطار خاصة مع الغازات الملوثة المتحللة فى

الهواء الجوى المحيط بالآثار الرخامية خاصة فى المدن الكبيرة - كما هو الحال فى دراستنا العلمية الحالية- مما يؤدي لتكوين بعض الأحماض المختلفة الضارة بالأثر (Siegesmund & Snethlage,2011)

كما تعد الأملاح من أكثر العوامل خطورة فى تلف الآثار الرخامية، وخاصة الأملاح القابلة للذوبان فى الماء، والتى تتسبب فى تدهور الرخام الأثري وذلك من خلال نمو بلورات الأملاح داخل الرخام الأثري، مما يؤدى فى النهاية إلى إحداث ضغوط كافية داخل تركيب الرخام الأثري وضعفه وتفككه وتحوله بمرور الوقت إلى مسحوق. ومن الحقائق المؤكدة؛ أن تلف الآثار الرخامية فى مصر وأغلب دول العالم يعزى إلى التلف الناتج عن الأملاح وتراكمها سواء داخل أو خارج سطح الحجر الرخامى، كما في اللوحة رقم (1) (Yafuz & Topal , 2017).



لوحة (1) النافورة الرخامية موضوع الدراسة، ومظاهر التلف المختلفة بها (أ) شكل عام للنافورة الرخامية، (ب) ضعف الوحدات الزخرفية، (ج) التلف الفيزيوكيميائى نتيجة وجود المياه الأرضية والقشرة السوداء، (د) الأسماك البارزة فى الأرضية والكسور الطفيفة الموجودة فى قاعدة الحوض المائي.

كما أن الأملاح المذابة قد تتفاعل أو تتحلل مع مكونات آخري مذابة مما يؤدى الى زيادة حجمها وإنتاج مركبات غير قابلة للذوبان فى الماء، وبالتالي قد تؤدى إلى تلف وتدهور الآثار الرخامية، ويعزى إلى هذه الظاهرة تلف أجزاء من النافورة الرخامية موضوع الدراسة الراهنة (Siegesmund et al,2000) ويعد تطوير المواد والطرق الحديثة لتقوية المواد الأثرية موضوع اهتمام عالمي في عملية الترميم؛ لذلك يعد تحسين المواد أو المنهجيات الجديدة لتقوية وحماية الرخام الأثري من التدهور الفيزيائي والكيميائي أمرا في غاية الأهمية. وتستخدم مواد التقوية الكيميائية، سواء التقليدية أو النانوية لتحسين الخواص الميكانيكية للأحجار الأثرية، ويرتبط استخدام الراتنجات الاصطناعية في الحفاظ على القطع الأثرية بخصائص المتانة والمرونة والشفافية، ويجب ألا تغير مواد التقوية من المظهر العام للمادة

الأثرية (Adam et al., 2015) وتهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية المواد التقليدية والنانوية في تقوية الرخام الأثري موضوع الدراسة، من خلال تقييم فعالية (متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل) في تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعينات الرخامية، ومقارنة نتائج تطبيق هذا المتراكب النانوي على الأحجار الرخامية بتلك النتائج الخاصة بتطبيق بوليمر البارالويد بـ 72 التقليدي منفردا، وكذا النتائج الخاصة بتطبيق مادة النانو إستيل بشكل منفرد، مع دراسة النتائج وتقييمها بطرق الفحص والاختبار الحديثة.

2- مواد وطرق الدراسة:

2-1- مواد الدراسة:

2-1-1- إعداد مواد التقوية التقليدية والنانوية

اعتمد المنهج العلمى المتبع فى هذه الدراسة على المقارنة بين مواد التقوية التقليدية ومواد التقوية النانوية؛ للتعرف على أفضل المواد ثباتا ومقاومة لعوامل التلف المختلفة التى تتعرض لها الآثار الرخامية. ومادة التقوية التقليدية التى تم استخدامها في الدراسة هى مادة البارالويد بـ 72 والتى تعد من أكثر مواد التقوية التقليدية شيوعا واستخداما في حقل علاج وصيانة الأحجار الأثرية، وهي عبارة عن مزيج من راتنجات الأكريليك ذات الخواص المميزة، فهي تتكون من بوليمر مشترك من الإيثيل ميثا أكريلات 70%، والميثيل أكريلات بنسبة 30%، ولقد تم تحضير محلول البارالويد فى هذه الدراسة بتركيز 3 % في الأسيتون (Franzoni, 2011). أما بالنسبة للمادة النانوية المستخدمة في الدراسة فتتمثل فى مادة Nano Estel(جزيئات السيليكا النانوية). وتعد من أهم المواد التى استخدمت للتقوية في الحقل الأثري مؤخرا، والتى بدورها تنتج السيليكا أثناء تطبيقها كمادة للتقوية على سطح الأثر الرخامى، وهي من إنتاج شركة CTS الإيطالية، وقد استخدمت هذه المادة في التقوية بصورة منفردة على الأحجار، بالإضافة إلى استخدامها بتركيز4% مع البارالويد بـ 72 المحضر سابقا (متراكب نانوي: Paraloid B72/Nano Estel (Gheradi et al, 2016)

2-1-2- تجهيز العينات الرخامية

تم تجهيز مجموعة من المكعبات الرخامية المشابهة فى تركيبها وخصائصها للرخام الأثري، وهي من نوعية رخام كراره الأبيض ذي العروق الرمادية اللون من محاجر شق الثعبان بمصر؛ حيث تم تقطيع العينات بأبعاد محددة وهى 3سم× 3سم × 3سم ، وتم إجراء عمليات تقادم اصطناعي بشكل أولى على العينات الرخامية التجريبية القياسية بغرض الوصول بالعينات الحديثة إلى درجة من التلف مشابهة للعينات الأثرية موضوع الدراسة؛ حيث تم إجراء تقادم حراري (عند 105°م لعدة دورات متتالية) طبقا للمواصفة الأوروبية EM14066:2003 (Franzen & Peter, 2004) ثم إجراء تقادم ملحي (باستخدام ملح كلوريد الصوديوم تركيز 20%، وملح كبريتات الصوديوم 20%، عدة دورات متتالية) طبقا للمواصفة الأوروبية 12370/2000 (Baptista et al, 2011) بعد ذلك تم تطبيق التقوية للمكعبات الرخامية باستخدام أسلوب الغمر، وقد تمت عملية التقوية للعينات الرخامية التجريبية على ثلاثة مراحل، بين كل مرحلة والتي تليها فترة زمنية (72ساعة) وتركت العينات الرخامية التجريبية المقواه لمدة 30 يوم فى جو الغرفة، بعد ذلك تم إجراء عمليات التقادم مرة أخرى بنفس الطريقة والمواصفات التي تمت مسبقا؛ للتعرف علي مدي تأثر العينات المعالجة بالتقادم.

2-2- طرق الدراسة:

2-2-1- التحليل بطريقة حيود الأشعة السينية: X-Ray Diffraction Analysis

تعتبر طريقة التحليل باستخدام حيود الأشعة السينية من الطرق المهمة للتعرف علي التركيب المعدني للمادة الأثرية (Tennent et al, 1992) والجهاز المستخدم في الفحص من نوع (The used XRD apparatus was a X'Pert PRO PW3040/60 (PANalytical) diffractometer equipped with monochromatic Cu-Kα radiation source. The test was run at 40 kV and 30 mA and the 2 theta scanning was from 5-50o) والمتواجد في مركز بحوث الإسكان والبناء – الدقي – مصر.

2-2-2- الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM)

استخدم الميكروسكوب الإلكتروني النافذ للتأكد من نجاح عملية الترابط والتجانس بين البوليمر التقليدي والجزيئات النانوية المستخدمة، بالإضافة إلى التأكد من حجم الحبيبات النانوية (النانومترية) وبالتالي قدرة المواد الكيميائية على تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعينات الرخامية المقواه (Kannan, 2018) والجهاز المستخدم في الفحص من نوع (TEM 2100 HRt, High Resolution TEM, Made in Japan, Accelerating voltage = 200 Kv, Resolution = 0,2 nm, Low mag = 50 to 6000x) والمتواجد بالمركز القومى للبحوث – الدقى – مصر.

2-2-3- الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)

استخدم الميكروسكوب الإلكتروني الماسح للتعرف علي مدى قدرة مواد التقوية علي التغلغل لمسافات كبيرة داخل لب العينات الرخامية (Kannan, 2018) كما أن تقنية المسح بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح من أكثر التقنيات العلمية شيوعا فى كافة التخصصات العلمية فى كافة أنحاء العالم؛ حيث يعطي قوة تكبير عالية تصل إلى أكثر من X1000000 من أجل الحصول على صور بدقة متناهية (Zhang and Ulery, 2018) و لقد تم إجراء الفحص بالمركز القومى لبحوث الإسكان والبناء - الدقى - مصر، تحت ظروف التشغيل الآتية:

(SEM Model Quanta 250 FEG (Field Emission Gun) attached with EDX (Energy Dispersive Analyses), with accelerating Voltage 30 KV .magnification 4x up to 100000 and resolution For Gun. 1n)

2-2-4- قياس زاوية اتصال الماء Static contact angle measurement

يعد قياس زاوية اتصال الماء من الاختبارات المهمة للتعرف علي مدي قدرة مواد التقوية علي تكوين طبقة حماية واقية علي السطح الخارجي للمادة الأثرية المعالجة (Cunha, 2017) وقد تم إجراء الاختبار بمركز جامعة القاهرة للنانو تكنولوجي بالشيخ زايد، بالمواصفات التالية:

(Model T330, Generated with OneAttension Version 2.7(r5433), the volume of the drops was 7.29 µl. Company name: biolinscien-tific, Place: Finland)

2-2-5- قياس التغير اللوني Colorimetric measurement

إن الهدف الأساسي من إجراء اختبار قياس التغير اللونى للعينات الرخامية التجريبية بعد التقوية هو معرفة مدى تأثير مادة التقوية التقليدية والمتراكبات النانوية على لون العينات الرخامية بعد التقوية، ويتم التعرف على قيمة التغير اللونى للعينات الرخامية من خلال قانون (نظام) يعرف ب CIE L a b (Hardeberg et al, 2008) ويمكن حساب قيمة التغير اللوني ΔE من خلال المعادلة الآتية: $\Delta E=\sqrt{(\Delta l *)^2+(\Delta a *)^2+(\Delta b *)^2}$

وقد تم الاختبار باستخدام جهاز من نوع (An Optimatch 3100® from the SDL Company) الموجود بالهيئة العامة للثروة المعدنية بالدقي - مصر.

2-2-6- قياس الخواص الفيزيائية Physical properties measurement

إن دراسة الخصائص الفيزيائية للأحجار المعالجة من الاختبارات المهمة، وذلك من أجل تقييم فاعلية مواد التقوية المختلفة في تحسين خواص الأحجار المعالجة، فضلا عن المقارنة بين المواد المختلفة لاختيار أفضلها فى عمليات التقوية للعينات الرخامية (Smith, 1999) وقد تم قياس الخواص الفيزيائية كالكثافة والمسامية وامتصاص المياه وفقاً للمواصفة الأمريكية (ASTM C20-00 -2015)

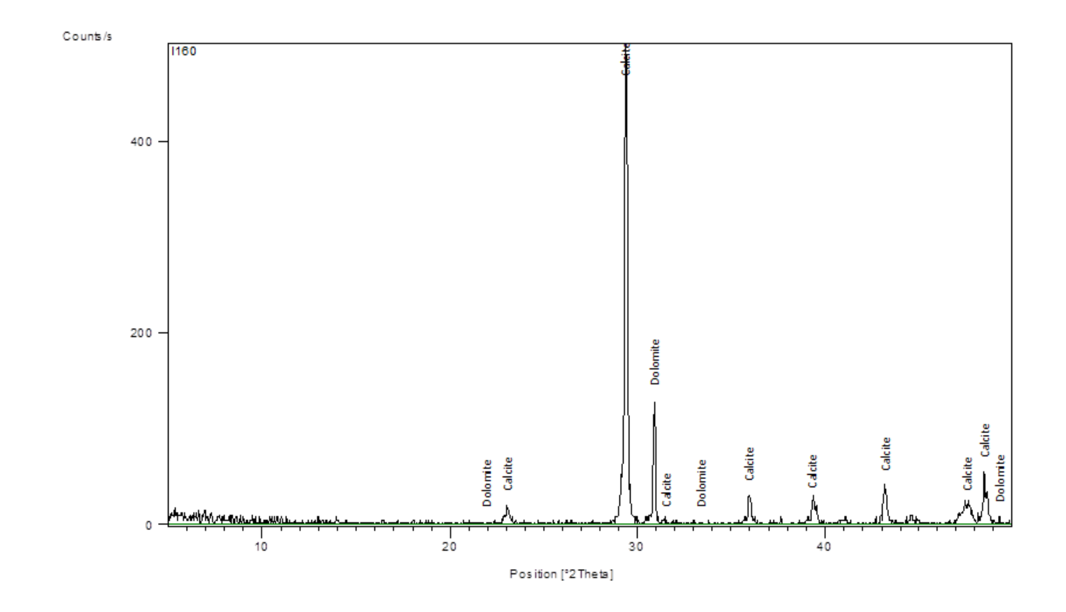
2-2-7- قياس الخواص الميكانيكية Mechanical properties measurement

تعد الأحمال والضغوط الميكانيكية التى تتعرض لها الآثار الرخامية من أكثر عوامل التلف التى قد تضر بتلك الآثار، مما يؤدى فى النهاية الى إضعافها، بل وتدميرها (Hansen et al, 2003). ولقد تم إجراء الاختبارات الميكانيكية على العينات الرخامية التجريبية قبل وبعد التقوية وبعد التقادم، وذلك من أجل تقييم فاعلية مواد التقوية على العينات الرخامية، وكذلك تقييم قدرة تلك العينات علي تحمل كافة الضغوط الميكانيكية (Amoroso, 1983). وقد تم استخدام جهاز من نوع (Form Test Prufsyteme. Zwietaller Strabe 20. D, 88499 Riedingen Serial Id: 02512. Certifacte no: 9l14l2016, Germany) المتواجد بالمركز القومى لبحوث الإسكان والبناء – الدقى – مصر.

3- النتائج والمناقشات

3-1- التحليل بطريقة حيود الأشعة السينية: X-Ray Diffraction Analysis

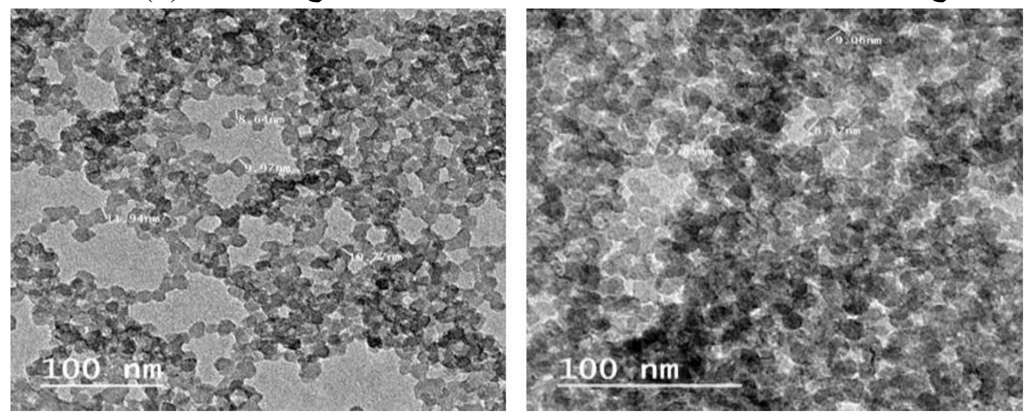
يتبين من خلال نتائج التحليل بحيود الأشعة السينية للعينة الرخامية الأثرية أنها تتكون أساساً من معدن الكالسيت الذي ترتبط حبيباته بمعدن الدولوميت، كما في الشكل رقم (1).



شكل (1) يوضح نمط حيود الأشعة السينية للعينة الرخامية الأثرية التي تتكون بشكل كامل من الكالسيت بالإضافة إلى معدن الدولوميت كمادة لاحمة.

3-2- الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM)

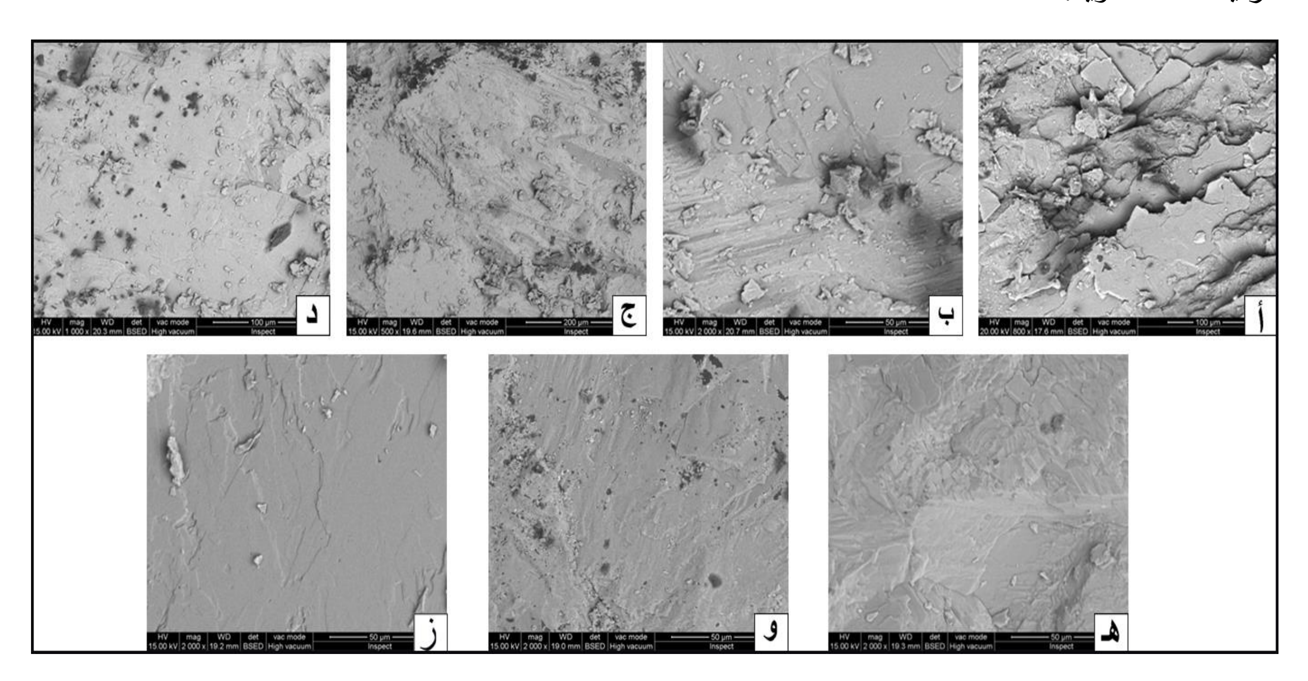
تم فحص متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل من خلال المجهر الإلكتروني النافذ TEM للتأكد من نجاح عملية الترابط والتجانس بين البوليمر التقليدي والجزيئات النانوية، بالإضافة إلى التأكد من حجم الحبيبات النانومترية كونها فى الحجم النانوى بالفعل (أقل من100نانومتر) وذلك للحصول على أفضل النتائج لتحسين الخواص الميكانيكية والفيزيائية للعينات الرخامية، ويتضح من خلال الفحص للمتراكب النانوي (البارالويد بــ 72/ النـانو إسـتيل) باسـتخدام المجهر الإلكتروني النافذ مدى نجاح عملية الخلط بـين الحبيبـات النانويـة للنـانو إسـتيل ومـادة البـوليمر؛ حيـث يظهـر المتراكب بشكل متجانس تتوزع بداخله الحبيبات النانوية التى غلفت جزيئات البوليمر بشكل جيد، كما يظهـر فيهـا مـن خلال الفحص باستخدام المجهر النافذ تكوّن سلاسل البوليمر المتصلة ببعضها البعض بدقة متناهيـة، كمـا تؤكـد النتـائج على مدى قوة الدمج والتجانس بين البوليمر والحبيبات النانوية، كما هو موضح فى اللوحة (2)



لوحة (2) توضح مدى نجاح عملية الخلط بين الحبيبات النانوية للنانو إستل ومادة البوليمر؛ حيث يظهر المتراكب بشكل متجانس تتوزع بداخله الحبيبات النانوية، التى غلفت جزيئات البوليمر بشكل جيد.

3-3- الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)

يمكن التعرف من خلال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) على مدى تأثير مواد التقوية فى الحفاظ على الآثار الرخامية موضوع الدراسة ، من أجل بقائها بحالة جيدة ومثالية لأطول فترة ممكنة (Kannan, 2018). وقد تم إجراء فحص أسطح العينات الرخامية التجريبية قبل وبعد التقوية، وبعد التقادم الاصطناعي باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومقارنة نتائج العينات التجريبية؛ للتعرف على مدى انتشار وتغلغل مواد التقوية التقليدية والمتراكبات النانونية داخل العينات الرخامية، ومدى التجانس والتوافق للحصول على طبقة تقوية وحماية للعينات الرخامية. يتضح من اللوحة رقم (3) نتائج الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح؛ حيث تعاني العينة القياسية من هشاشة وضعف شديد نتيجة التعرض لعوامل التلف المختلفة، أما بالنسبة للعينات المقواه بالبارالويد بـ 72 منفردا، فقد اتضح مدى تغلغل مادة التقوية داخل مكونات الحجر الرخامي، كما يظهر وجود فيلم دقيق لمادة التقوية التقليدية على سطح الحجر الرخامي، في حين أن العينات المعالجة بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل، فقد تبين تغلغل تلك المادة داخل مكونات عينات الحجر الرخامي، وربطها جيدا للحبيبات المعدنية المكونة للرخام. وبالنسبة للعينات المقواه بمادة النانو إستيل منفردا، فقد اتضح التغلغل الجيد للنانو سيليكا داخل بدن العينات الرخامية، وإحداث الترابط الجيد للحبيبات المعدنية المكونة لها. أما بعد إجراء عمليات التقادم الاصطناعي، نلاحظ أنه قد حدث تأثر لمادة البارالويد بـ 72 يتمثل في فقدان مادة التقوية من أجزاء كبيرة من السطح الخارجي. أما بالنسبة للعينات المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل؛ فقد تبين عدم تأثر تلك المادة بالتقادم؛ حيث يظهر من خلال الفحص الانتشار الجيد لمادة التقوية والقدرة على تغليف الحبيبات الداخلية. أما العينات المقواه بمادة النانو إستيل، فقد اتضح من خلال الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح ثبات العينات الرخامية المقواه بعد التقادم إلى حد ما، مع التأثر الطفيف في الطبقة الرقيقة لمادة التقوية.



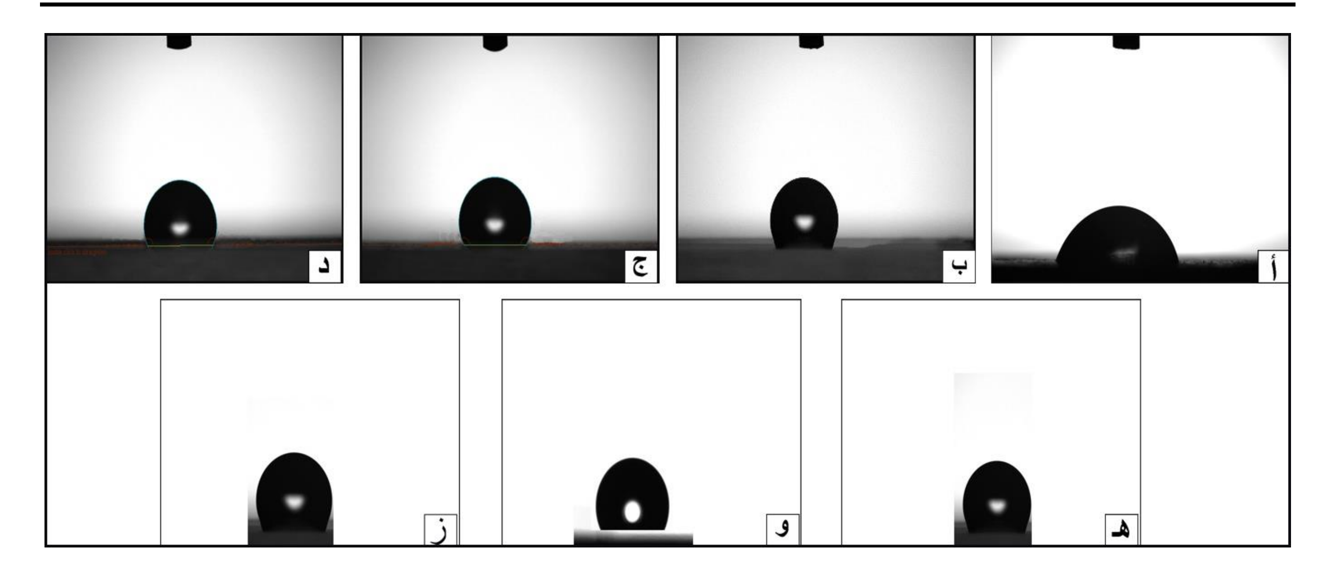
لوحة (3) توضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح للعينات الرخامية قبل وبعد تطبيق مواد التقوية وبعد التقادم. (أ) العينة القياسية، (ب) العينة المقواه بمادة البارالويد بـ 72، (ج) العينة المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل، (د) العينة المقواه بمادة النانوإستيل، (هـ) العينة المقواه بمادة البارالويد بـ 72 بعد التقادم، (و) العينة المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل بعد التقادم، (ز) العينة المقواه بمادة النانو إستيل بعد التقادم.

4-3- قياس زاوية اتصال الماء Static contact angle measurement

تعد عوامل التلف الفيزيوكيميائية من أكثر عوامل التلف التي تسبب ضررا بالغا بالآثار الرخامية ومن أهمها الماء، لذا فإنه من المهم أن تتميز مواد التقوية التقليدية والمتراكبات النانوية بقدرة فائقة على طرد الماء، وتزويد سطح الحجر الرخامي بهذه الخاصية، من خلال منع تغلغل الماء داخل الحجر الرخامي المقوى (سيد منصور، 2014) ويتضح من الجدول رقم (1) واللوحة رقم (4) أن أفضل نتائج لزاوية اتصال الماء بسطح الحجر الرخامى كانت ممثلة في العينات الرخامية المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل؛ حيث بلغت قيمة زاوية اتصال المياه 112° (وهذا يعني أن المتراكب فوق طارد للماء) مقارنة بالعينة القياسية التي سجلت زاوية اتصال بقيمة 69°، بعد ذلك تأتي العينات المقواه بمادة النانو إستيل في المرتبة الثانية بزاوية بلغت 108°، ثم العينات المقواه بمادة البارالويد بـ 72 التي سجلت زاوية بقيمة 105°؛ حيث تعد أقل العينات من حيث قيمة زاوية اتصال الماء. أما بعد التقادم فقد حدث تغير طفيف في نتائج زاوية اتصال الماء، فقد سجلت العينات المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل زاوية اتصال بلغت 110°، يليها العينات المقواه بمادة النانو إستيل التي سجلت زاوية بقيمة 102°، ثم جاءت في المرتبة الأخيرة العينات المقواه بمادة البارالويد بـ 72 بزاوية بلغت 101°، وهي تعد أكثر العينات المعالجة التي حدث لها تأثر بعمليات التقادم الاصطناعي.

جدول (1) يوضح نتائج زاوية اتصال الماء للعينات الرخامية بعد التقوية وبعد التقادم الاصطناعي

العينة	زاوية اتصال الماء
العينة القياسية	69
مادة البارالويد بـ 72	105
متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل	112
مادة النانو إستيل	108
مادة البارالويد بـ 72بعد التقادم	101
متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل بعد التقادم	110
مادة النانو إستيل بعد التقادم	102



لوحة (4) تبين زاوية اتصال الماء للعينات الرخامية قبل وبعد تطبيق مواد التقوية، وبعد التقادم. (أ) العينة القياسية، (ب) العينة المقواه بمادة البارالويد بـ 72، (ج) العينة المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل، (د) العينة المقواه بمادة النانوإستيل، (هـ) العينة المقواه بمادة البارالويد بـ 72 بعد التقادم، (و) العينة المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل بعد التقادم، (ز) العينة المقواه بمادة النانو إستيل بعد التقادم.

3-5- قياس التغير اللوني Colorimetric measurements

الهدف الأساسي من إجراء اختبار قياس التغير اللوني للعينات الرخامية التجريبية القياسية بعد إجراء عملية التقوية وكذلك بعد التقادم هو معرفة مدى تأثير مواد التقوية التقليدية والمتراكبات النانوية على لون العينات الرخامية المعالجة، ويتم التعرف على قيمة التغير اللونى للعينات الرخامية من خلال قانون يعرف بـ (CIE L a b) وذلك من خلال المعادلات الآتية:

$$(\Delta l^* = l^*t - l^*0)\ (\Delta a^* = a^*t - a^*0)\ (\Delta b^* = b^*t - b^*0)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta l *)^2 + (\Delta a *)^2 + (\Delta b *)^2}$$

حيث يمثل الرمز (0) العينة القياسية قبل تطبيق مواد التقوية عليها، أما بالنسبة للرمز (t) فهو يرمز للعينات المجهولة التي نريد التعرف على قيمة التغير اللوني لها بعد تطبيق مواد التقوية المختلفة. وقد أظهرت قياسات قيمة التغير اللونى الكلى للعينات الرخامية المعالجة أن العينات المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل أعطت أفضل النتائج من حيث قيمة التغير اللوني الكلي ($\Delta E = 0.47$)، وهذا يعتبر تغيرا لونيا طفيفا جداً وغير ملحوظ للعين المجردة. بعد ذلك تأتي العينات المقواه بمادة النانو إستيل بقيمة بلغت ($\Delta E = 2.81$) وهذا القيمة أيضاً تعتبر غير ملحوظة للعين المجردة ولكن بدرجة أعلي من العينة السابقة، وأخيرا تأتي العينات المقواه بمادة البارالويد بـ 72 بقيمة تغير لوني كلي بلغت ($\Delta E = 4.67$) وهذا يعتبر تغيرا لونيا ملحوظ للعين المجردة، وإن كان أيضا يقع داخل الحدود الآمنة ($\Delta E < 5$) . أما بعد التقادم فقد حدث تأثر طفيف للعينات المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل، فقد سجلت قيمة التغير اللوني الكلي ($\Delta E = 0.74$) وهذا أيضا يعتبر تغيرا لونيا طفيفا جداً وغير ملحوظ للعين المجردة، أما بالنسبة العينات المقواه بمادة النانو إستيل فقد أعطت قيمة التغير اللوني ($\Delta E = 3.18$) وهذا يعتبر تغيرا لونيا ملحوظا،

وبالنسبة للعينات المقواه بمادة البارالويد بـ 72 فقد سجلت قيمة التغير اللوني (ΔE = 5.71) وهذا يعتبر تغيرا لونيا كبيرا وملحوظا للعين المجردة ويتضح ذلك من الجدول (2) (Aldosari et al, 2019).

جدول (2) يوضح نتائج قياس التغير اللونى للعينات الرخامية بعد التقوية وبعد التقادم الاصطناعي

العينة	l	Δl	a	Δa	b	Δb	ΔE
العينة القياسية	66.99	--	0.10	--	1.39-	--	--
مادة البارالويد بـ 72	71.21	4.22	2.08	1.98	1.75-	0.36-	4.67
متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل	67.27	0.28	0.46-	0.36-	1.55-	0.16-	0.47
مادة النانو إستيل	69.79	2.80	0.10-	0.20-	1.38-	0.01	2.81
مادة البارالويد بـ 72بعد التقادم	71.89	4.90	3.00	2.90	1.89-	0.50-	5.71
متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل بعد التقادم	67.38	0.39	0.59-	0.67	1.66-	0.27-	0.74
مادة النانو إستيل بعد التقادم	70.09	3.10	0.60-	0.70-	1.25-	0.14	3.18

6-3- قياس الخواص الفيزيائية Physical properties measurement

يتضح من الجدول رقم (3) والشكل رقم (2) نتائج الخواص الفيزيائية للعينات الرخامية بعد التقوية والتقادم. وقد تبين أن العينات التي تم تقويتها باستخدام متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل سجلت أقل نسبة مسامية ظاهرية بلغت قيمتها 0.50 % وانخفاض بنسبة 55.75% مقارنة بالعينة المرجعية والتي سجلت مسامية مقدارها 1.13 %. بعد ذلك تأتي العينات التي تم تقويتها بمادة النانو إستيل بمسامية بلغت 0.53 % وانخفاض بنسبة53.09 %. ثم العينات المقواه بمادة البارالويد بـ 72 بمسامية بلغت 0.56 % وانخفاض بمقدار 50.44 %. أما بعد التقادم لم تتأثر العينات المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل، فقد بلغت المسامية 0.55 % بمعدل انخفاض 51.32 % عن العينة المرجعية. في حين بلغت مسامية العينات المقواه بمادة النانو إستيل 0.64 % بمعدل انخفاض 43.36 %. أما العينات المقواه بمادة البارالويد بـ 72 فقد تأثرت تأثرا كبيرا نتيجة التقادم، فقد بلغت المسامية 0.99 % بمعدل انخفاض 12.38 %.

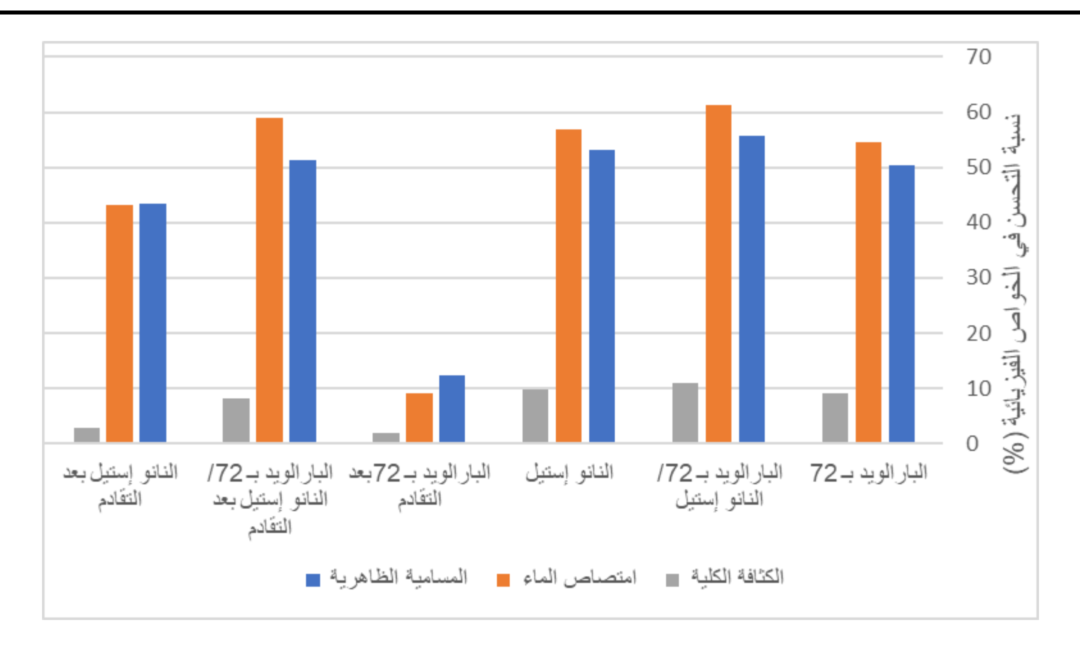
أما بالنسبة لامتصاص الماء فقد سجلت العينات المعالجة بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل أقل نسبة امتصاص للماء، والتي بلغت 0.17 % بمعدل انخفاض حوالي 61.36% مقارنة بالعينة المرجعية التي سجلت نسبة امتصاص مقدارها 0.44%. ثم تأتي العينات المعالجة بمادة النانو إستيل بنسبة امتصاص بلغت 0.19 % بمعدل انخفاض 56.81 %. ثم العينات المعالجة بمادة البارالويد بـ 72 بنسبة امتصاص 0.20 % ومعدل انخفاض بمقدار 54.45%. أما بعد التقادم الاصطناعي فقد بلغت نسبة امتصاص الماء للعينة المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو

إستيل 0.18 % بمعدل انخفاض 59.08 % عن العينة المرجعية، ثم العينات المقواه بمادة النانو إستيل بنسبة امتصاص 0.25 % ومعدل انخفاض 43.18 %، ثم العينات المعالجة بمادة البارالويد بـ 72 بنسبة امتصاص 0.25% ومعدل انخفاض 9.09%.

وفيما يتعلق بنتائج الكثافة فقد أعطت العينات المعالجة بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل أعلي قيمة للكثافة الكلية بلغت قيمتها 2.82 جم/سم^3 وبزيادة مقدارها 11.02 % مقارنة بالعينة المرجعية التي سجلت كثافة بمقدار 2.54 جم/سم^3، ثم العينات المعالجة بمادة النانو إستيل التي سجلت كثافة مقدارها 2.79 جم/سم^3 بزيادة بنسبة 9.84 %، ثم العينات المعالجة بمادة البارالويد بـ 72 بكثافة مقدارها 2.77 جم/سم^3 وبزيادة مقدارها 9.05%. أما بعد التقادم فقد سجلت بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل كثافة بقيمة 2.75 جم/سم^3 وبزيادة بنسبة 8.26%، ثم العينات المعالجة بمادة النانو إستيل بنسبة كثافة بلغت 2.61 جم/سم^3 وزيادة بمقدار 2.75 %، وأخيراً تأتي العينات المعالجة بمادة البارالويد بـ 72 بنسبة كثافة بلغت 2.59 جم/سم^3 وزيادة بمقدار 1.96%.

جدول (3) يوضح نتائج تعيين الخصائص الفيزيائية للعينات الرخامية بعد التقوية وبعد التقادم الاصطناعي

العينة	المسامية الظاهرية (%)	امتصاص الماء (%)	الكثافة (جم/سم^3)
العينة القياسية	1.13	0.44	2.54
مادة البارالويد بـ 72	0.56	0.20	2.77
متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل	0.50	0.17	2.82
مادة النانو إستيل	0.53	0.19	2.79
مادة البارالويد بـ 72بعد التقادم	0.99	0.40	2.59
متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل بعد التقادم	0.55	0.18	2.75
مادة النانو إستيل بعد التقادم	0.64	0.25	2.61



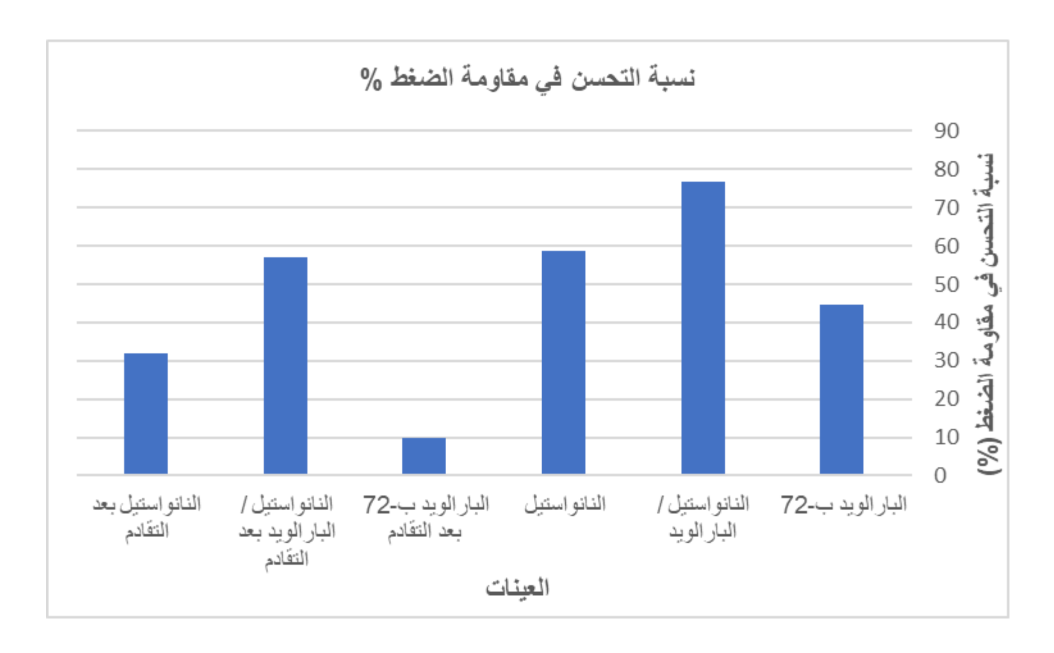
شكل (2) يوضح نسبة التحسن في الخواص الفيزيائية (%) بعد التقوية وبعد التقادم الاصطناعي

7-3- قياس الخواص الميكانيكية Mechanical properties measurements

يتضح من الجدول رقم (4) والشكل رقم (3) أن العينات المعالجة بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل تأتي في المرتبة الأولي من حيث تعيين مقاومة الضغط؛ حيث بلغت مقاومتها للضغط 490.54 كجم/سم2 بزيادة قدرها 76.83% عن العينة المرجعية التي بلغت درجة المقاومة للضغط لها 277.40 كجم/سم2، ثم العينات المعالجة بمادة النانو إستيل بدرجة مقاومة للضغط بلغت 440.63 كجم/سم2 وبزيادة بمقدار 58.84 %، ثم العينات المعالجة بمادة البارالويد بـ 72 بدرجة مقاومة للضغط مقدارها 400.91 كجم/سم2 بزيادة بنسبة 44.52%. أما بعد التقادم فقد سجلت العينات المعالجة بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل درجة مقاومة مقدارها 435 كجم/سم2 وبزيادة مقدارها 57.13%، ثم العينات المعالجة بمادة النانو إستيل بدرجة مقاومة للضغط 365.77 كجم/سم2 وبزيادة بنسبة 31.85%، وأخيراً تأتي العينات المعالجة بمادة البارالويد بـ 72 بدرجة مقاومة للضغط بلغت 304.45 كجم/سم2 وبزيادة بنسبة 9.75% عن العينة المرجعية. ويتبين من خلال هذه النتائج أن العينات المعالجة بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل تعد أفضل العينات من حيث قوة التحمل الميكانيكي (المقاومة للضغط) بعد التقوية وكذلك بعد التقادم الاصطناعي، أما العينات المعالجة بمادة البارالويد بـ 72 فقد سجلت أقل النتائج في مقاومة الضغط.

جدول (4) يوضح نتائج مقاومة الضغط للعينات الرخامية بعد التقوية وبعد التقادم الاصطناعي

العينة	مقاومة الضغط (كجم / سم^2)
العينة القياسية	**277.40**
مادة البارالويد بـ 72	400.91
متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل	490.54
مادة النانو إستيل	440.63
مادة البارالويد بـ 72بعد التقادم	304.45
متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل بعد التقادم	435.88
مادة النانو إستيل بعد التقادم	365.77



شكل (3) يبين نسبة التحسن في مقاومة الضغط (%) للعينات الرخامية بعد التقوية وبعد التقادم الاصطناعي

4- الاستنتاجات: Conclusion

تتعرض الآثار الرخامية في البيئات المفتوحة للعديد من مظاهر التلف المختلفة التي تؤثر علي قوتها ومتانتها، ومن هذه الآثار التي تعرضت للتلف؛ النافورة الرخامية المعروضة بحديقة متحف الفن الإسلامي بالقاهرة، لذلك تم دراسة فعالية بعض مواد التقوية التقليدية والمتراكبات النانوية لاختيار أفضلها في تقوية تلك الآثار الرخامية؛ فقد تم دراسة فعالية كل من: بوليمر البارالويد بـ 72 التقليدي منفردا، ومادة النانو إستيل بشكل منفرد، وكذلك متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل (مزيج من المادتين) وتم استخدام طرق مختلفة للفحص والدراسة؛ للتعرف علي كفاءة تلك المواد المعالجة وثباتها بعد التطبيق وبعد مراحل التقادم الاصطناعي. وقد اظهر الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) نجاح عملية الترابط والتجانس بين بوليمر البارالويد التقليدي ومادة النانو إستيل، كما تبين من الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) مدى تغلغل مادة التقوية داخل مكونات الحجر الرخامي، ونجاح متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل في ذلك بدرجة أكبر من المواد الأخرى. كما أبدت العينات المعالجة بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل خصائص مقاومة للماء أفضل من العينات المعالجة بمادة البارالويد بـ 72 في الشكل التقليدي. فيما أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال قياسات التغير اللوني أن العلاج بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل حقق أقل قيمة في التغير اللوني الكلي. كما سجلت العينات المعالجة بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل أيضا أفضل النتائج من حيث تحسن الخواص الفيزيائية؛ سواء كان ذلك في تحسين خصائص امتصاص الماء أو المسامية أو الكثافة الكلية. ومن حيث الخواص الميكانيكية؛ جاءت العينات المقواه بمتراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل في المرتبة الأولى في مقاومة الضغط. وبشكل عام، يتضح من نتائج الدراسة مجتمعة أن متراكب البارالويد بـ 72/ النانو إستيل يعد أفضل المتراكبات التي يمكن استخدامها في علاج الآثار الرخامية الضعيفة موضوع الدراسة.

المراجع

1- إبراهيم وجدى إبراهيم ، أشغال الرخام فى العمارة الدينية فى مدينة القاهرة فى عهد محمد على وخلفائه ، رسالة ماجستير، قسم ترميم الآثار، كلية الأثار، جامعة الفيوم ، 2007.

2- جمال عبد العاطى خير الله ، أعمال الرخام فى القاهرة فى العصر العثمانى ، دراسة أثرية وفنية ، رسالة ماجستير، كلية الآداب ، قسم الآثار ، جامعة طنطا، 1992.

3- سعاد ماهر، مساجد مصر وأولياؤها الصالحون، الجزء الخامس ، المجلس الأعلى للشئون الإسلامية ، مكتبة الإسكندرية، 1984.

4- سيد منصور أحمد: دراسة مقارنة لتقييم فاعلية كلاً من المركبات التقليدية والمركبات النانوية المستخدمة في التنظيف والحماية الذاتية لأسطح بعض الأحجار الأثرية، تطبيقاً علي نماذج مختاره، رسالة ماجستير، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2014.

5- Adam, O., Hemada, S., & Abd El-Hady, M., (2015) Durability of decorative stones and other construction mate-rials of Al-Tanbogha Al-Mardany mosque (1340 A.D) 14TH century in Cairo. Egyptian. Journal of Archaeological and Restoration Studies, vol. 5, No. 1, pp. 21-29.

6- Aldosari, M. A., Darwish, S. S., Adam, M. A., Elmarzugi, N. A., Ahmed, S. M. (2019) Evaluation of preventive performance of kaolin and calcium hydroxide nanocomposites in strengthening the outdoor carved limestone, Archaeological and Anthropological Sciences, Vol. 11, pp. 3389-3405.

7- Amoroso, O. G., & Fassina, V., (1983) Stone decay and conservation: Amsterdam, Materials Science Monographs, V. 11, pp. 453-462.
8- Baptista, N. J. A., Smith, B. J., McAlister, J. J., Silva, M. A. M. & Silva A.L.C., (2011) Salt Weathering of historic building stones in Rio de Janerio Central Area : a case study of the sao Francisco de Paula Church, In book: Salt Weathering on Building and Stone Sculpture, pp.113-120
9- Bradley, F., (2002) The Stone Industry Worldwide: Current State and Trends, Marble-Stat, Associazione Italiana.
10- Cunha, M., & Cardoso, M., (2017) A method For Weathering Contact angle and For Analysis The Surface wettability, Application of nano and micro technology in thermal process and energy conversation, pp. 1-11.
11- Franzen, C., & Peter, M., (2004) Moisture content of natural stone: Static and dynamic equilibrium with atmospheric humidity, Environmental Geology, pp. 391 – 401.
12- Franzoni, E., & Sassoni, E., (2011) Correlation between microstructural characteristics and weight loss of natural stones exposed to simulated acid rain. Science Total Environ, pp. 278–285.
13- Frecerro, N., (2015) Marble Trade in Antiuity :Looking at Labrande, pp. 11-54.
14- Gherardi, F., Colombo, A., Goidanich, S., & Toniolo, L., (2016) Smart hydrophobic TiO2-nanocomposites for the protection of stone cultural heritage. Conference: 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, pp. 325–341.
15- Graue, B., Siegesmund, S., Oyhantcabal, P., Naumann, R., Licha, T., & Simon, K., (2013) The effect of air pollution on stone decay: the decay of the Drachenfels trachyte in industrial, urban, and rural environments—A case study of the Cologne, Altenberg and Xanten cathedrals. Environ Earth Science, Vol. 69, No. 4, pp. 1095-1124.
16- Hansen, R., Dohene, E., Fidler, J., Larson, J., Martin, B., & Matteini, M., (2003) A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials, Studies in Conservation, Vol. 4, pp. 13–25.
17- Hardenberg, G., Bostelen, L. V., Hahne, M., & Medema, J. P., (2008) Thymus independent class switch recombination is affected, Immunology and Cell Biology, Vol. 86, pp. 530–534
18- Kannan, K. S., Subramanian, G. J., Janavi, S., Marimutu, K., Raga, D., & Sharmila, J. S., (2018) Scanning Electron Microscope: Principle, Components, Applicaions, ATextbook on Fundmentals and /Applications of Nanotechnology.
19- Köhler, W., (1991) Untersuchungen zu Verwitterungsvorgängen an Carrara-Marmor in Potsdam-Sanscouci. – Berichte zu Forschung und Praxis der Denkmalpflege in Deutschland, Steinschäden - Steinkonservierung, Vol. 2, pp. 50-55.
20- Laui, S. C., Bohm, B., & Jeannette, F., (1996) Salt Weathering and Porosity: Examples from the crypt of St, Maria in Kapitaol , Cologna, In Proceesdings of The 8 International Conservation of Stone, Berlin.
21- Shatami, M., (2020) Building Stones, Gypsum and Lime, Community Development For Exploring Humanity with Science and Technology, p. 1-12.
22- Siegesmund, S., & Snethlage, R., (2011) Stone in architecture, 4th, Berlin.

23- Siegesmund, S., Ullemeyer, K., Weiss, T., & Tschegg, E. K., (2000) Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion, International Journal of Earth Sciences, Vol. 89, pp. 170–182.
24- Simmons, C. J., & Freiman, S. W., (1981) Effect of corrosion processes on subcritical crack growth in stone, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 64, pp. 683–686.
25- Smith, M. R., (1999) Stone: Building stone, rock fill and armourstone in construction, Geological Society of London, Engineering Geology Special Publications, Vol. 16, Vol. 33, pp. 176-176.
26- Tennent, N. H., Baird, T., Kerr, J., & Slager, M., (1992) The conservation and technical examination of some Spanish luster ceramics, Studies in Conservation, Vol. 37, No. 1, pp. 158-164.
27- Yafuz, A., & Topal, T., (2017) Effects of different drying Temperatures on the Physical and Mechanical Properties of Some marbles during Salt Crystallization tests, Environmental Earth Sciences, pp. 1-11.
28- Zhang, C., & Ulery, M., (2019) Scanning Electron Microscope (SEM): Review, Processdings of International Conference on Hydraulices , Electronic Equipment & Mechatronics, At Romnia, pp. 1-12.